

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



[特許登録番号]

保 先 権 主 服	出願 号
2000円	イギリス国 1978年7月18日 50178
2000円	第 号

(4000円) 特 許 願 保 先 権 主 佛
特許庁長官 附 昭和 51年 7月 19日

特許庁長官 附

1. 発明の名称

フィルムの染色方法

2. 発明者

住所 イギリス国、エセクタス、ハーロー、オールド・オーディード、48

氏名 マルコム・ジョン・ステュアート

3. 特許出願人

住所 イギリス国、エセクタス、ラフトン、ラングストン・ロード(番地七の他表示なし)

名称 オザリード・グループ・ホールディングス・イギリス

代表者 ブリアン・フーリング・ヘイワード
代表者 ジョン・アーサー・トマス・エクシウッド

国籍 イギリス國

4. 代理人

住所 T105 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内企划部特許事務所内電話(03)0261

(6145) 氏名 朝 内 忠 夫 外 3名

七六 (6) 51 085200

⑩ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 52-13565

⑬ 公開日 昭 52.(1977) 2.1

⑭ 特願昭 51-85200

⑮ 出願日 昭 41.(1966) 7.19

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号 6859 47

7199 47

6609 46

7199 47

⑯ 日本分類

Z66K2

116 F3

Z66K23

48 B2

⑰ Int.CI²

D06P 1/16

B05D 5/00

B05D 7/04

B41M 3/12

永久的に記載する特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. 担体シートに分散染料の水性分散物と重合体状増粘剤との混合物からなるインキの均一な層または印刷图形を施し、前記担体シートを、インキがフィルムに接触するようフィルムに圧着させついで加熱して染料を昇華させかつフィルム中に拡散させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. フィルムに、結合剤と、150～200℃の分子量と150～220℃の昇華温度を有するアゾ化合物を反応により生成し得るジアゾニウム化合物とカツブリング剤とを含有する二成分型ジアゾタイプ被覆剤を施し、被覆剤に、構像が形成されるように光を照射しついで顯色を行つて非露光部にアゾ化合物を生成させ、ついで加熱してアゾ化合物を昇華させかつフィルム中に拡散させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 指先をインキで湿润させついで湿润させた指先をフィルムに接触させることにより、指紋を

という理由で満足すべき方法ではない。

本発明の目的は、重合体フィルム自体が破損されない限り染色後、染色被膜が除去されることのないように重合体フィルムの表面に染料を浸透させることを包含する方法により、ポリエスチルシおよび後記するどとき他の重合体のフィルムを染色する方法を提供することにある。

上記の目的を達成するために、本発明においては重合体状繊維から製造された布の染色に使用されておりそして分散染料として知られている種類の染料が使用される。

分散染料は水に不溶性でありそしてその製造工場から安定なコロイド状分散物として入手される。かかる分散物を合成繊維、例えば酢酸セルロース繊維に施した場合には、繊維に可溶性のこの染料は繊維中に拡散して全体が着色され繊維が得られる。

布の染色に従来から使用されている分散染料は、つぎの3種類、すなわち、アゾ系染料およびアントラキノン系染料に大別され、その大部分がアミ

化合物とカップリング剤とを含有する二成分型シアソタイプ被覆剤を施し、被覆剤に、潜像が形成されるように光を照射しついで顯色を行つて非露光部にアゾ化合物を生成させ、担体シートを、アゾ化合物がフィルムと接触するようにフィルムに圧着させついで加熱してアゾ化合物を昇華させかつフィルム中に拡散させる特許請求の範囲第1項記載の方法。

2. 被覆剤として一成分型シアソタイプ被覆剤を使用しそして被膜を露光した後にカップリング剤を施すことによりアゾ化合物を生成させる特許請求の範囲第6項または第7項に記載の方法。

2. 発明の詳細な説明

本発明はポリエスチルフィルムおよびその他の重合体フィルムの染色方法に関する。

例えば着色フィルターを製造するためには、ポリエスチルシおよびその他の重合体のフィルムを染色することがしばしば望まれるが、染料含有被膜を上記重合体フィルムに施すことは、この被膜が上記重合体フィルムから摩耗により容易に剥離する

ためかおよび置換アミノ基を含有しているが可溶化基であるスルホン酸は含有していない。他の分散染料は、ニトロアリールアミン、キノナフタレン、アゾメテンおよびステルベン誘導体である。

本発明は、特定の種類の分散染料、すなわち、150～220°Cの温度で昇華するものだけを使用するものでありかつ本発明は分散染料の昇華による該染料の重合体フィルムへの移行と該フィルム中の浸透を利用するものである。

従つて本発明によれば、ポリエスチル、ポリカーボネート、ポリフミド、ポリアクリロニトリルまたはトリアセチルセルロースのフィルムを、150～220°Cの昇華温度を有する昇華性分散染料と接触させながら、上記分散染料を昇華せかつ前記フィルムの表面に拡散させるのに十分な温度に加熱することを特徴とするフィルムの染色方法が提供される。分散染料の昇華温度は180～220°Cであることが好ましい。

適当な分散染料の例を示せばつきの通りである：

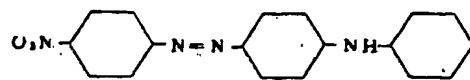
C.I.B.A社推奨製品	ディスバース	イエロー	56
	レッド	60	
	ブルー	19*	
	レッド	11*	

I.C.I.社推奨製品	イエロー	118
	イエロー	3*
	イエロー	39
	オレンジ	1*
	オレンジ	25
	レッド	158
	レッド	11
	レッド	60
	バイオレット	1*
	ブルー	35
	ブルー	24(1)
	ブルー	14*

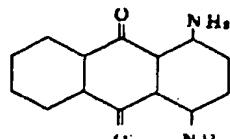
つきの構造式は上記表中の*印を付された分散染料の構造式である：

特開昭52-13565(3)

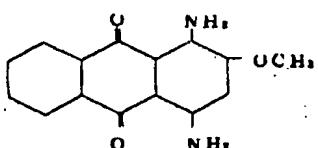
ダイスペース オレンジI (C.I.11080)



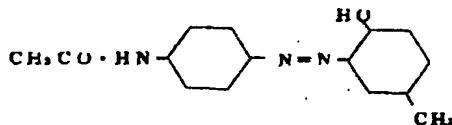
ダイスペース バイオレットI (C.I.61100)



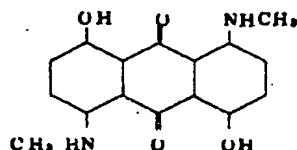
ダイスペース レッドII (C.I.62015)



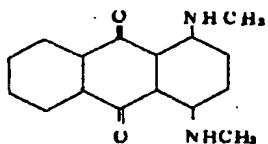
ダイスペース イエローJ (C.I.11855)



ダイスペース ブルーオリ(1) (C.I.63305)



ダイスペース ブルーアイ (C.I.61500)



均一に染色されたポリエスチルフィルムあるいはその他の重合体フィルムを製造するための方法として、通常、二つの方法を行い得る。その一方伝においては、染料含有インキの均一な層を担体シート上に被覆または印刷しついで通常加圧を行わずに、加熱溶融により前記インキ中の染料を重合体フィルムに移行させる。他の方法においては、均一なインキ層を、重合体フィルム上に被覆あるいは印刷により直接施しついで加熱により染料をインキ層から重合体フィルム中に移行させる。ついで残留インキは洗浄して除去する。

上記第1の方法で使用される担体シートは滑らかでかつ良好な印刷適性により最良の結果が得ら

れる程度に薄いものものでなければならぬ。片面に70 g/m²の重量の脱出剤を施された漂白クラフト紙は印刷を行うための良好な基体である。

インキはタラビキ、平版、フレキソまたはスクリーン印刷により施し得る。

インキは、染料製造により得られた染料の水性分散体を重合体状増粘剤に搅拌しながら注入することにより調製し得る。適当な増粘剤の例はアルギン酸塩、セルロース誘導体、例えばメチルおよびエチルセルロース、天然ゴム、例えばイナゴマメゴム (Locust bean gum)、合成重合体、例えば酢酸ビニルの単独重合体およびポリビニルアルコールである。最も適当な増粘剤は、染料に対して親和性がなくそして粘着性になることなしに、透明で平らな版写体を形成させるものである。このような理由から、セルロース誘導体およびアルギン酸塩が好ましい増粘剤である。

紙製レートにスクリーン印刷により施すのに適当なインキ組成物はつきのとおり組成を有する：

ダイスペース イエロー-

100g

インキは上記の二成分を一緒に搅拌することにより調製し得る。インキの粘度は、重合体状増粘剤の配合量を増減させることにより変動させ得る。この方法により種々の異つた被覆または印刷方法により適用するのに適するインキを調製し得る。ついでインキを施されたシートを乾燥しついでポリエステル フィルム上に、シートの被覆を施されたすなわち均一に印刷された表面をフィルムと接触させて重ね合せ、ついでこのシートを 70 ~ 200 g/cm² の加圧下、30 ~ 40 秒間、200 ~ 210 °C に加熱された熱板 (platen) を有する熱板プレスに通送する。ポリエステル フィルムは、紙上に存在させた染料の量に応じた濃度で均一に黄色に染色される。上記と同様の方法を、トリアセテル セルロース、ナイロン 6 またはナイロン 6.6 のフィルムに染料を移行させるのに使

特開昭52-13565(4)

用し得る。

分散染料を染色されるべきフィルムに直接施す場合には、微細な分散染料の水性分散物、セルロース物質であることが好ましいが必ずしもこの物質である必要はない重合体状結合剤および場合により促進剤からなるインキを使用することが好ましい。任意、慣用の被覆方法を使用し得る。インキ被膜の乾燥は、染料の昇華温度より十分低い温度の加熱空気により行い得る。染色されたフィルムは巻取り、使用するまで貯蔵しておく。

長いフィルムを被覆しそして巻取り、後で染料をフィルム中に浸透させるために加工することができる。別法として、被覆直後に、染料の昇華温度以上の温度を有する静止空気中で加熱することにより上記の加工を行い得る。インキの被覆と染色を連続的に行うこともでき、過剰のインキあるいは被覆は、ウエーブを水に通送するかあるいは水を噴霧することにより洗浄除去する。

別法として、染料を浸透させるための加工を、フィルムを、連続的なウエーブの状態であるいはシートの状態で約 200 ~ 220 °C に加熱された適当なプレス中で加熱することにより行い得る。加熱ロールまたは加熱板を加圧し得る。プレスから出たときに、被覆用組成物を適当な溶剤、有利なものとしては水、を用いてフィルムの表面から洗浄除去して着色フィルムを得る。

得られる色相と濃度は使用した染料の種類により変動する。フィルムに施される染料の量ならびに染料を移行させる際の温度、圧力および時間も当然変動せ得るが、通常、移行条件は標準化されており異つた色の濃度は、被覆中の染料の量を変化させることにより得ることができる。得られる色相の範囲を広くするために、特に、ダーククリーンおよび黒色を得るために、染料の混合物を使用することが有利であるが、染料混合物を使用する場合には、成分染料は使用される加工条件下で類似のあるいは同一の昇華温度を有するものであるべきである。加熱を行う間、フィルムの被覆

された側とロールまたは加熱板の間に中間層を設けることが有利である。この中間層は染料に対して吸収力を示さない耐熱性材料、例えばシリコーン処理したあるいは熱出処理した紙あるいはアルミニウムのどとき金属箔のどときものでなければならぬ。

染料のフィルム中への拡散を行わせるための方法のいずれにおいても、フィルムを加熱する温度は染料を昇華させるのに十分な温度でなければならないが、フィルムの破損を防止するために、加熱温度は 240 °C を越えるべきでない。

上記の説明においては、フィルムまたは紙あるいは他の転写シート上にインキの均一な被覆を形成させることについて説明したが、インキは、任意慣用の方法によりそして任意所望の图形、例えば、画面の图形の見本の通りに、フィルムまたは転写シート上に印刷し得ることは理解され得るであろう。

ポリエステルフィルムまたは他の重合体フィルム上に、分散染料の流動性分散物を用いて文字を

書くことにより、不消性筆跡 (indelible trace) を形成せ得る。

水／グリコール混合物中の染料の分散物が好ましい。ナフタレンスルホン酸／ホルムアルデヒド縮合物、リグニンスルホン酸塩のごとき分散剤を、単独にあるいは非イオンまたはアニオン界面活性剤とともに使用し得る。

アルコール、芳香族または脂肪族炭化水素あるいはこれらの混合物のごとき適当な溶剤中の分散物も使用し得る。

インキは、通常、5～50重量%の分散染料を含有しているであろう。かかるインキは、"メリネックス" ("Melinex") の登録商標名で入手されるポリエチレンテレフタレートフィルムあるいはトリアセチルセルロース、ナイロン6またはナイロン66フィルム上に文字を書くのに使用し得る。

このインキは、万年筆、カラスロ、製図用ペンまたは慣用のペンで使用し得る。その他に、型 (stencils) も使用し得る。

使用すべきである。

この目的に対して過当な黒色インキは、分散染料の水性分散物を、水を用いて所望の粘度に稀釈することにより調製されている:

フォロンブラック (Foron Black)

ビーピーエヌ液 (固形分 50%)

(Sandoz 社製)

10重量部

蒸溜水

20

このインキを、光学的に透明なメリネックスフィルム上に工学的設計図 (engineering plan) を描くのに使用した。いくつかの注意事項もペンを用いてこのフィルム上に書いた。乾燥した手ざわりにかつた後、設計図を200°Cで30秒加熱した。冷却後、過剰の染料をアセトンで拭き取つた。かく得られた黒色画像は任意慣用の方法では消すことができます、そして投影鏡の被写しに使用することができた。

指紋の試料は、多くの場合、迅速にかつ正確に採取することが必要でありそして保存し得る程度に安定なかつ容易に復元可能な形で保存される。

フィルムには通常の方法で文字を、かあるいは顔図を描くことができる。インキを乾燥させた後、複数枚の紙または布で消しついで書き直すことにより、修正することができます。ついで完成した图形あるいは印刷体を150～220°Cで、好ましくは10～60秒加熱する。ついでフィルムを冷却しついで水基材インキの場合には水を使用してまた溶剤基材インキの場合には過剰な溶剤を使用して、過剰の染料を洗浄あるいは拭いて除去する。かくして画像がフィルム中に固定され、溶剤あるいはレーザーにより消えることがなくなりあるいはどのような方法によつてもフィルムの表面から引抜により除去することができないものとなる。

上述方法は、指紋、署名、書類の保存し得る程度に安定な試料の作成および頭上投影 (over head projection) 用の工作品 (art work)，あるいはこれを使用して行うフォトコピーまたは光化学的画像形成用の工作品の製造に使用し得る。複写用工作品については光学的に不透明な染料を

分散染料を標識媒体 (marking medium) として使用しそして光学的に透明なポリエチレンフィルムを基体として使用することにより、印刷板の、染料のフィルム中への拡散によつて、引抜きに耐え得るかつ消えない印刷画像が形成され、この画像は検査の目的で投影し拡大することができる。指紋の採取を行うにあたつては、その対象者が指先を、染料を含有するパットの上に軽く押しつけついで指先をフィルム片上に押しつける。ついで180～220°Cで10～120秒加熱することにより、染料をフィルム中で融解させる。前記したごとき分散染料の水性分散物、好ましくは吸収剤パットに吸収させたものが上記目的に使用するのに適当である。クリセリンまたはジエチレングリコールのごとき保湿剤を含有させてパットが乾燥するのを防止することができる。別法として、ホワイトスピリットのごとき高沸点溶剤中の染料の分散物も使用し得る。

本発明の特に有利な具体例においては、昇華によりフィルム表面に移行させる分散染料として、

ジアゾタイプ法 (diazotype process) により製造されるアゾ染料が使用される。この目的のためには、二成分型ジアゾタイプ被感剤、すなわち、ジアソニウム化合物とカップリング剤とを含有する被感剤がフィルム上に施される。画像が形成されるように光を照射しついでアンモニアまたは熱により発色させて未感光帯域にアゾ染料を形成させた後、前記したどとき方法で染料を昇華させそしてフィルム中に染料を拡散させることによりフィルム中に永久画像を形成させる。別法として、ジアゾタイプ印刷法を、例えば紙の転写シートに適用しそして感光および発色により形成させたアゾ染料を、前記したどとく、加熱および加圧によりフィルムに移行させることもできる。

本発明の方法の上記の変法においては、ジアソニウム化合物とカップリング剤は、形成されたアゾ染料が $140 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の温度で昇華するようにするために、極性の低いかつ $250 \sim 400$ の分子量を有するアゾ染料を形成するようなものであることが必要である。

* モルホリノー2 : 2-ジメトキシベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)
 * モルホリノー2 : 2-ジ-ローブトキシベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)
 上記ジアソニウム化合物の第1番目のものと種々のカップリング剤との組合せについて評価を行つた。

1.	* - (N : N - ジメチルアミノ) ベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)	ペータナフトール
2.	*	2, 4-ジヒドロキシナフタレン
3.	*	1, 5-ジ
4.	*	2, 3-ジ
5.	*	4-ヒドロキシビスフェノール
6.	*	アセトアセトアニライド
7.	*	アセトアセチルベンジルアミド
8.	*	レゾルシノール
色 相		
1.	明るい深紅色	

ある。

適当なジアソニウム化合物を示せばつきの通りである：

- * - (N : N - ジメチルアミノ) - ベンゼンジアソニウムクロライド ($\frac{1}{2}$ 塩化亜鉛塩)、
- * - (N - ヒドロキシエチル - N - エチルアミノ) - ベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)、
- * - (N : N - ジエチルアミノ) ベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)、
- * - (N : N - ジエチルアミノ) - 2-エトキシベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)、
- * - (N - ベンジル - N - エチルアミノ) - ベンゼンジアソニウムクロライド (鉛塩)、
- * - (N : N - ジエチルアミノ) - 3-クロルベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)、
- * - (N : N - ジメチルアミノ) - 3-メチルベンゼンジアソニウムクロライド (亜鉛塩)、
- * - モルホリノーベンゼンジアンモニウムクロライド (亜鉛塩)、

2. 製 色

1. 深赤色
2. 深バイオレットブルー
3. レモンイエロー
4. オレンジイエロー
5. ゴールデンイエロー
6. セピア

* と * を組合せると黒色が得られる。

前記したジアソニウム化合物とカップリング剤の他の組合せはいずれも、十分に低い分子量と極性を有するアゾ染料を与えるという理由で満足し得るものである。

所望ならば、フィルムまたは転写シートに施される被感剤にジアソニウム化合物だけを含有せずしてカップリング剤を使用して被感剤処理することにより発色させることもできる。

ジアゾタイプ法によりフィルムを染色する特定の一例において、つきの重複組成を有する被感剤溶液を調製した：

工業用メタノール変性アルコール / 5 部

特開 昭52-13565 (7)

氷 酸	1.5 部
酒石酸	1.1
4-(N:N-ジメチルアミノ)-ベンゼンジアゾニウムクロライド(1/2塩鉛塩)	3.0
セルローズアセテートプロピオネート；メチルエチルケトン-トルエン混合物中の20重量%溶液	3.0

この溶液を光学的に透明な、メリネットクス・ポリエステルフィルムに被覆し乾燥させた。

この被覆物を、オザリッド(Ozalid)一段式アンモニア発色ジアゾタイプ複写紙に約5フィート/分の速度で通過することにより、線状ポジ(line positive)を経て光を照射した。発色させるとブルーブラックの画像が得られた。フィルムを加熱炉中において200°Cで30秒加熱するかあるいは加熱ロールに通過しついで被膜をアセトンで洗浄した。被印刷体の暗紫色画像がフィルム中に染着された。この画像は溶剤で処理しても除去されずそしてジアゾタイプ複写を行うのに使用することができた。

セルロースアセテートプロピオネートを、部分

的に加水分解されたポリ酢酸ビニルのどとき水溶性結合剤で置き換えてして熱転写操作後に被膜を水で洗浄することができる。製図のマスター コピーをこの方法で製造し得る。このマスター コピーは、実質的に耐引抜性であるという点で独特のものである。熱転写操作中にフィルムがいくらか収縮することがある：この収縮が好ましくない場合には、予め取締させたあるいは耐収縮性のフィルムを使用することが好ましい。

上記と同様の方法をナイロン6、ナイロン66およびトリアセチルセルロースに行い得る。

本発明の他の実施例においてはつきの重量組成を有する被覆剤溶液を慣用のスーパー カレンダーに掛けたダイライン紙(dyeline paper)に被覆した。

水	89.9 部
4-(N:N-ジメチルアミノ)-ベンゼンジアゾニウムクロライド(1/2塩化亜鉛塩)	2.0
レゾルシノール	3.0
鐵 鋼	3.0

酒石酸	2.0 部
サボニン	0.1
被膜を乾燥させ、線状ポジを経て水銀蒸気U.V.光源から光を照射した。画像を顔色させついで紙を光学的に透明な、メリネットクス・ポリエステルシートに圧着しついで210°Cに加熱した加熱板を使用して紙の裏側から上記温度に加熱した。転写時間は30秒、転写圧力は0.5ポンド/平方インチであった。加熱板と転写紙とを外すと、フィルムの裏面に顔色を帯びた黄色の、左右が逆転している陽画が形成されており、この陽画はカップリングにより形成されたアゾ染料により染色されていた。	
代理人 朝 内 忠 夫	
代理人 八 木 田 茂	

代理人 浜 野 孝 雄
代理人 森 田 哲 二

5.添付書類の目録

(1)明細書 1通
(2)図面 1通
(3)委任状 1通
(4)優先権証明書 1通
(5)願書副本 1通

追て添充

6.前記以外の発明者、代理人

(1)發明者

(2)代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目2番9号
三井物産館内-金丸特許事務所内
氏名 八木田 茂
同所 浜野 孝雄
同所 森田 哲二